Ueber

Derivate der Benzilsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

eingereicht

und mit den beigefügten Thesen verteidigt

am 24. Januar 1891, Vormittags 12 Uhr

von

Ludolf Schmitz

aus Burgwaldniel (Rheinprovinz).

Opponenten:

W. O. Emery, Dr. phil.

H. Weyer, Dr. phil.

R. Hölterhoff, stud. rer. nat.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1891.

Meiner lieben Mutter

und dem Andenken

meines teueren Vaters.

Aus dem Benzil entsteht durch Kochen mit Kali die Benzilsäure. Ueber dem anscheinend einfachen Processe der sich bei jener Bildung abspielt, liegt jedoch ein dichter Schleier; mannigfache theoretische Betrachtungen sind angestellt worden, ihn zu lüften. Eingehendere Untersuchungen über die Säure, im Besonderen über die Derivate derselben, deren Kenntnis zur Erklärung obigen Processes ebenfalls notwendig ist, giebt es dagegen nicht in grosser Zahl. Der Grund liegt offenbar in den grossen Schwierigkeiten, welche eine lohnende Darstellung der Säure bis vor Kurzem geboten hat, so dass Derivate der Säure nur spärlich dargestellt und flüchtig untersucht worden sind.

Liebig[1]) entdeckte die Benzilsäure. Auf seine Veranlassung suchte Zinin[2]) eine vorteilhafte Methode ihrer Darstellung: Benzil wird in einer ziemlich concentrierten weingeistigen Lösung von Aetzkali gekocht. Bei dieser Reaktion bilden sich jedoch so viele Nebenprodukte, dass man die Methode mit Zinin kaum vorteilhaft nennen kann.

E. Fischer[3]) griff nach einem anderen Mittel. Bei seiner Art der Darstellung, nach welcher Benzil mit Kali im Silbertiegel verschmolzen wird, verflüchtigt sich so viel Benzil, dass eine quantitative Ausbeute nicht erhalten werden kann, abgesehen von der reichlichen Bildung von Benzoësäure.

Die genannten Methoden der Darstellung sind neuerdings durch das Verfahren Klinger's[4]) verdrängt wor-

---

1) Ann. Pharm. 25, 27.
2) Ann. Pharm. 31, 329.
3) Ber. 14, 326.
4) Ber. 19, 1868.

den, Benzoïn mit Kalilauge unter steter Luftzufuhr zu erhitzen. Das neue Verfahren veranlasste neue Untersuchungen über die Benzilsäure.

Nun wurden die Angaben, welche Cahours[1]) über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzilsäure, Jena[2]) über die Darstellung der Aether, das Verhalten der Säure beim Erhitzen und die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf die Säure gemacht hatten, von Klinger und Standke[3]) geprüft, berichtigt und ergänzt. Nur kurze Zeit, nachdem die Untersuchungen von Klinger und Standke mitgeteilt worden waren, veröffentlichte Bickel[4]) einige Resultate, welche er bei den Versuchen, die Diphenylmalonsäure darzustellen, gewonnen hatte, und welche den Angaben von Klinger und Standke zum Teil entsprachen, zum Teil jedoch mit ihnen im Widerspruch standen. —

Die erste Untersuchung über Abkömmlinge der Benzilsäure stellte Cahours an, im Laufe seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf organische Säuren. Er liess Phosphorpentachlorid auch auf Benzilsäure einwirken und erhielt ein Produkt, welches er Benzilchlorür nannte und mit der Formel $C_{28}H_{11}ClO_4$ belegte. Klinger und Standke wiederholten den Versuch und fanden als Reaktionsprodukt Diphenylchloressigsäurechlorid, $(C_6H_5)_2CClCOCl = C_{14}H_{10}Cl_2O$. Bickel bestätigte gleich darauf diese letzteren Angaben. Das Oel, welches nach Cahours' Angaben bei der Destillation nach dem Phosphoroxychlorid bei 270° überging, und welchem er den obigen Namen gab, war Benzophenon, wie Klinger und Standke fanden.

Bei den Versuchen zur Darstellung der Aether der Benzilsäure durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die

---

1) Ann. de chim. (3) XXIII, 350, 351.
2) Ann. Chem. Pharm. 155, 82.
3) Ber. 22, 1212.
4) Ber. 22, 1537.
5) Ann. de chim. (3) XXIII, 350; J. f. pr. Ch. 45, 136; Ann. Chem. Pharm. 70, 46; J. B. f. Ch. 1847—48, 536.

alkoholische Lösung der Säure, kamen Klinger und Standke zu dem Resultate, dass die entstehenden Produkte nicht die Aether der Benzilsäure waren, wie Jena angegeben, sondern zum grössten Teile aus Diphenylchloressigestern bestanden. Bickel wiederholte auch diese Versuche und behauptete, die wahren Aether in Uebereinstimmung mit Jena auf diesem Wege gefunden zu haben[1]). Die Produkte, welche Klinger und Standke beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung der Benzilsäure erhalten hatten, gaben, mit Anilin behandelt, die entsprechenden Diphenylanilidoessigsäureester, welch' letztere durch Verseifung mit alkoholischem Kali zu derselben Diphenylanilidoessigsäure führten.

Die wahren Aether der Benzilsäure stellten Klinger und Standke, durch Einwirkung der Halogenverbindungen der betreffenden Alkohole auf benzilsaures Kalium, als schön krystallisierende Verbindungen dar[2]). Ferner wurde festgestellt, dass bei der Einwirkung von Anilin auf den Benzilsäuremethyläther in der Hitze, der letztere seiner chemischen Natur nach nicht verändert werde, dagegen aus den Lösungen jetzt asymmetrisch krystallisiere, während die Krystalle des nicht mit Anilin behandelten Aethers dem monosymmetrischen Systeme angehörten.

Ebenfalls den Angaben Jena's entgegengesetzt wurde gefunden, dass die Benzilsäure beim Erhitzen auf 180° nicht Dibenzilsäure bilde, sondern in Benzophenon, Kohlenoxyd und Wasser zerfalle. Dasselbe Produkt, die Dibenzilsäure, sollte sich nach Jena durch Behandlung der Benzilsäure mit Phosphorsäureanhydrid darstellen lassen; es entsteht jedoch, nach Klinger und Standke, ein zweites Esteranhydrid, von ihnen Benzilid genannt, und als Nebenprodukt wahrscheinlich ein inneres Anhydrid der Benzilsäure.

Auch die schon von Laurent[3]) beobachtete Eigenschaft der Benzilsäure, sich in concentrierter Schwefelsäure

---

1) Ber. 22, 1537 u. 1538.
2) Ber. 22, 1213.
3) Ann. de Chim. 59, 404.

mit carminroter Farbe zu lösen, untersuchten Klinger und Standke, kamen allerdings noch nicht zu einer Feststellung der Constitution der dabei entstehenden neuen Verbindungen.

Hieraus ersieht man, dass die näheren Abkömmlinge der Benzilsäure zwar schon der Gegenstand eingehenderer Untersuchungen gewesen, dass sich aber bei der kleinen Zahl derselben schon in einigen Punkten Widersprüche herausgebildet haben, deren Untersuchung von Wichtigkeit ist. Ferner sind in den vorhergehenden Arbeiten eigentümliche Verhältnisse aufgedeckt worden, jedoch unaufgeklärt geblieben, so dass auch hier sich ein Feld für weitere Untersuchungen bietet.

Auf den freundlichen Vorschlag des Herrn Professor Dr. Klinger habe ich die vorliegende Arbeit unternommen. Dabei stellte sich mir die Aufgabe, die sich widersprechenden Angaben von Jena und Bickel einerseits, Klinger und Standke andererseits zu prüfen, ferner das merkwürdige Verhalten des Methyläthers beim Erhitzen zu untersuchen; schliesslich zog ich noch das Chlorid der Diphenylchloressigsäure in den Bereich meiner Arbeit, indem weitere Verbindungen aus demselben dargestellt wurden. Darnach lässt sich diese Arbeit in vier Abschnitte teilen:

I. Die Produkte, welche bei der Aetherificierung der Benzilsäure vermittelst Chlorwasserstoff entstehen.

II. Einwirkung von p-Toluidin auf jene Produkte.

III. Der Methyläther der Benzilsäure.

IV. Abkömmlinge des Chlorids der Diphenylchloressigsäure.

Versuche zur Darstellung der Benzilsäure-Aether durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, hat Jena, der durch Reduktion von Benzilsäure zur Diphenylessigsäure gelangte und auf Grund dieser Beobachtung die

noch jetzt angenommene Constitution der Benzilsäure als Diphenylglycolsäure zuerst aufstellte, Derivate der Benzilsäure darzustellen versucht. Durch Einleiten trockenen Salzsäuregases in die äthylalkoholische Lösung von Benzilsäure, behauptet er, den Aethyläther derselben erhalten zu haben. Er beschreibt ihn als ein gelbliches Oel, das sich bei der Destillation zersetze [1]).

Auch Klinger und Standke fanden nach jener von Jena befolgten Methode eine schwere, gelblich gefärbte Flüssigkeit von schwachem, angenehmen Geruche, welche sie anfangs ebenfalls für den Aethyläther der Benzilsäure hielten. Aus diesem Oele versuchten sie, durch Behandeln mit Anilin, das Anilid der Benzilsäure darzustellen, erhielten jedoch statt des Anilids den Diphenylanilidoessigsäureäthylester und fanden auf solche Weise, dass jenes Ausgangsprodukt Chlor enthalten müsse. Selbst der durch Waschen mit Natronlösung und Wasser und darauffolgendes Trocknen bei 110° gereinigte, fast farblose Aether ergab nach ihren Angaben einen Chlorgehalt von 8 %. Daraus folgerten sie, dass man nach dem Verfahren, das Jena eingeschlagen, nicht zum wahren Aethyläther, sondern zu einem Gemisch gelangt, welches grösstenteils aus dem Aethyläther der Diphenylchloressigsäure (Chlorgehalt: 12,92 %) besteht. Indem sie das von Jena eingeschlagene Verfahren auch auf die Darstellung des Methyläthers anwandten, kamen sie zu entsprechenden Resultaten.

Diese Versuche, welche einerseits Jena, andererseits Klinger und Standke angestellt hatten, um zu den Aethern der Benzilsäure zu gelangen, wiederholte Bickel und veröffentlichte darüber Folgendes [3]):

„In Uebereinstimmung mit Jena und abweichend von Klinger und Standke habe ich den Methyl- und Aethyläther durch Auflösen der Benzilsäure in dem betreffenden Alkohol und Einleiten von Salzsäuregas in der Kälte dargestellt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Be-

---

1) Ann. Chem. Pharm. 155, 82.
2) Ber. 22, 1213.
3) Ber. 22, 1538, 1539.

handeln mit kohlensaurem Natron wurden die Aether vollkommen chlorfrei erhalten und gaben bei der Analyse Zahlen, die den berechneten vollkommen entsprechen, obwohl die so dargestellten Verbindungen sich als schwierig zu krystallisierende Oele abscheiden. Sie lassen sich dagegen mit Hülfe einer geringen Menge aus dem Silbersalze dargestellten festen Aethers gleichfalls in den krystallisierten Zustand überführen. Aus diesen Aethern, in dem nichtkrystallisierten Zustande, der den Analysen nach nur durch sehr geringe Verunreinigungen bedingt sein kann, habe ich sowohl durch Fünffachchlorphosphor die Aether der Diphenylchloressigsäure, sowie durch Acetylchlorid diejenigen der Acetylbenzilsäure erhalten."

Da die hier vorliegenden Angaben weit von einander abweichen, so habe ich sie im Folgenden genauer untersucht.

a. Methyläther der Diphenylchloressigsäure.

$$(C_6H_5)_2 = CClCOOCH_3.$$

20 g reine Benzilsäure [1]) löste ich in 100 ccm Methylalkohol und leitete in die stark abgekühlte Lösung Salz-

---

1) Das von Klinger (Berl. Ber. 19, 1868 u. 1869) zuerst angewandte Verfahren zur Darstellung von Benzilsäure ergab sehr gute Ausbeuten. Aus 435 g krystallisiertem Benzoïn, welches man durch Kochen von gewöhnlichem, jedoch farblosem Benzaldehyd mit Cyankali in alkoholischer Lösung (Zincke, Ann. Chem. Pharm. 198, 150—151) in hinreichend reinem Zustande erhält, stellte ich 308 g reine Benzilsäure (Schmelzpunkt 150°) dar. Bei dieser Darstellung erhitzte ich 15 g Benzoïn mit 25 g Kali und 250 ccm Wässer circa 7 Stunden auf dem Sandbade in einem von Kohlensäure befreiten Luftstrome, bis dass das Benzoïn gelöst und die braune Färbung in eine gelbe umgeschlagen. Das aus der durch Aether gereinigten und durch Eindampfen konzentrierten Lösung ausgeschiedene Kalisalz wurde stets mit konzentrierter Kalilauge sorgfältig ausgewaschen, so dass mit verdünnter Salzsäure vollkommsn reine Benzilsäure abgeschieden werden konnte. Das aus den Mutterlaugen auskrystallisierte Kalisalz wurde, nach dem Auswaschen, mit Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf von der Benzoësäure befreit.

säuregas bis zur vollständigen Sättigung. Diese Flüssigkeitsmenge liess ich darauf längere Zeit stehen, goss sie dann in Eiswasser, infolgedessen ein weissliches, dickes Oel sich absetzte. Dieses Oel blieb, auch als ich die ganze Lösung mehrere Tage in einer Kältemischung stehen liess, flüssig. Da dieses Produkt selbst durch Reiben mit einem Glasstabe am Rande des Gefässes nicht in den festen Zustand übergeführt werden konnte, so setzte ich zu der Flüssigkeit Kochsalz und schüttelte mit Aether aus. Das mit Aether extrahierte Produkt wurde durch Destillation vom Aether befreit und der Rückstand im luftverdünnten Raume destilliert[1]). Bei einer Temperatur von 196° (Badtemperatur 210—215°) und einem stetigen Drucke von 14 mm ging ein schwerflüssiges, farbloses Oel über. Dasselbe wurde ebenfalls, als ich es in eine Kältemischung stellte, zwar schwerflüssiger, aber nicht fest. Eine Probe des Oeles wurde mit einem Krystalle des durch Jodmethyl aus dem Kalisalze dargestellten Methyläthers versetzt; der Krystall, anstatt eine Krystallisation der Flüssigkeit zu veranlassen, löste sich nach einiger Zeit im Oele auf. Den beschriebenen Versuch wiederholte ich mehrmals, gelangte jedoch immer zu ähnlichen Resultaten.

Aus den Chlorbestimmungen[2]) jener Oele ersieht man, dass es sich hier um Gemische handelt, wie Klinger und Standke, den Angaben Jena's entgegengesetzt, gefunden haben.

I. 0,9212 g des bei der ersten Darstellung gewonnenen Produktes lieferten:

0,3775 g AgCl = 0,09381 g Cl.

II. 0,6015 g Substanz der zweiten Darstellung gaben:

0,2545 g AgCl = 0,0629 g Cl.

---

1) R. Anschütz, Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium. Bonn 1887. H. Behrendt.

2) Die Chlorbestimmungen wurden auf dem Wasserbade ausgeführt; die Bestimmung nach Carius ergab gleiche Resultate. Die Substanz wurde in Alkohol gelöst und unter Zusatz von alkoholischem Silbernitrat und einigen Tropfen Salpetersäure längere Zeit erwärmt, bis sich der Niederschlag von Chlorsilber abgesetzt hatte. Der Niederschlag wurde mit Alkohol, Aether und Wasser ausgewaschen.

IIIa. 0,5770 g Substanz lieferten:
0,2710 g AgCl = 0,0670 g Cl.
IIIb. 0,3915 g Substanz lieferten:
0,1865 g AgCl = 0,0461 g Cl.
IV. 0,5292 g Substanz gaben:
0,2350 g AgCl = 0,05811 g Cl.

Berechnet für:		Gefunden:				
$(C_6H_5)_2 = CClCO_2CH_3$.	I.	II.	IIIa.	IIIb.	IV.	
Cl% : 13,61	10,18	10,46	11,61	11,74	10,98.	

Diese Resultate sind durch die Analysen folgender Produkte der verschiedenen Darstellungen erhalten worden:

I. Gemisch, dest. b. 196° (B. T. 210—215°), 13 mm Druck. 10,18% Cl.

II. Gemisch, dest. b. 192° (B. T. 210°), 14 mm Druck. 10,45% Cl.

III. Gemisch, dest. b. 185° (B. T. 206°), 11 mm Druck. a) 11,61% Cl. b) 11,74% Cl.

IV. Gemisch, dest. b. 190° (B. T. 213°), 11 mm Druck. 10,98% Cl.

Das von Klinger und Standke erhaltene Produkt enthielt 10,38% Cl; auch im übrigen habe ich ihre Angaben vollständig bestätigen können.

b. Aethyläther der Diphenylchloressigsäure.

$$(C_6H_5)_2 = CClCOOC_2H_5.$$

In derselben Weise wie beim Methyläther verfuhr ich bei der Darstellung des Aethyläthers.

20 g reine Benzilsäure (Schmelzpunkt 150°) wurden in 100 ccm absolutem Aethylalkohol gelöst. Die mit Chlorwasserstoff gesättigte und c. 24 Stunden unter Abschluss von Feuchtigkeit aufbewahrte Lösung setzte auf Zusatz von Eiswasser ein gelblich gefärbtes Oel ab. Da dieses Oel, längere Zeit in eine Kältemischung gestellt, nicht in den festen Zustand überging, und auch das mit Aether ausgeschüttelte und wieder vom Aether befreite Produkt nicht fest wurde, wurde es der Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen. Bei einer Temperatur von

175—180° (Badtemperatur c. 200°) und einem Drucke von 11 mm destillierte ein farbloses Oel über. Ein geringer, rotbrauner Rückstand blieb im Kolben zurück.

0,4215 g jenes Oeles gaben bei der Chlor-Bestimmung: 0,1655 g AgCl = 0,0405 g Cl.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$(C_6H_5)_2 = CClCOOC_2H_5$	
Cl%	12,92	9,61.

Klinger's und Standke's Angaben haben sich also auch hier bestätigt.

Als ich später den eben beschriebenen Versuch mit der einen Aenderung wiederholte, dass ich die mit Salzsäuregas stark gesättigte äthylalkoholische Lösung mehrere Tage lang in einer Kältemischung stehen liess, fiel auf Zusatz des Eiswassers wieder ein gelbliches Oel aus, das aber nach einiger Zeit in den krystallisierten Zustand überging. Die Krystalle wurden zur Entfernung der noch anhaftenden Salzsäure mit Wasser ausgewaschen und darauf im Exsiccator über Chlorcalcium und Natronkalk getrocknet.

Durch Umkrystallisieren in Alkohol erhielt ich farblose, krystallographisch gut ausgebildete Krystalle, welche einen Schmelzpunkt von 43—34° zeigten, also auf eine Identität mit dem *Aethyläther* der *Diphenylchloressigsäure* schliessen liessen, welchen Bickel sowohl durch Behandeln des Chlorids der Diphenylchloressigsäure mit absolutem Alkohol in der Kälte, als auch durch Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf den Aethyläther der Benzilsäure in tafelförmigen Krystallen erhalten hat. Die Krystalle lösen sich leicht in Alkohol, Chloroform und Aether. Setzt man zu der Lösung des Aethers in Alkohol Wasser, so scheidet sich der Aether als Oel ab.

Die Analysen bestätigten ebenfalls die Identität:

I. 0,3378 g Substanz wurden in Alkohol gelöst, mit Silbernitrat versetzt und unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Den Niederschlag behandelte ich dann der Reihe nach mit Alkohol,

Aether, Alkohol, Wasser und Alkohol. So ergab die obige Gewichtsmenge:

0,1760 g $AgCl$ = 0,0435 g Cl.

II. 0,2895 g Substanz gaben, mit Bleichromat im offenen Rohre verbrannt:

0,7460 g CO_2 = 0,2034 g C und
0,1500 g H_2O = 0,0166 g H.

Berechnet für $(C_6H_5)_2 = CClCO_2C_2H_5$.		Gefunden: I.	II.
C%	69,95	—	70,26
H%	5,48	—	5,76
O%	11,65	—	—
Cl%	12,92	12,88	—
	100,00.		

Nach der krystallographischen Untersuchung, welche Herr Dr. K. Busz[1]) ausgeführt hat, gehört der Diphenylchloressigsäureäthyläther dem asymmetrischen Krystallsystem an. Das Achsen-Verhältniss ist a : b : c = 0,60157 : 1 : 0,50477, und die Achsenschiefen betragen:

$\alpha = 95^0\ 6' 41''$,
$\beta = 105^0\ 11' 21''$,
$\gamma = 132^0\ 36' 30''$.

Die Krystalle sind durchsichtig, farblos und in der Richtung der a-Achse gestreckt.

Der Aethyläther der Diphenylchloressigsäure lässt sich im Paraffinbade unter vermindertem Drucke unzersetzt destillieren. Bei einer Temperatur von 185° (Badtemperatur 205°) und einem Drucke von 14 mm geht er als ein farbloses Oel über, welches langsam krystallisiert, sobald man einen Krystall einträgt.

Auf Grund obiger Resultate ist es unbedingt notwendig, die Darstellungsmethode, welche Jena und Bickel für die Aether der Benzilsäure angewandt haben, zu verwerfen.

Die eben mitgeteilten Erscheinungen treten nicht

---

1) Groth, Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. 1891.

nur bei der Benzilsäure zu Tage, sondern ähnliches Verhalten zeigen auch andere o-Oxysäuren.

Nach Radziszewski[1]) erhält man durch Erhitzen von Mandelsäure mit Salzsäure auf 140° Phenylchloressigsäure, und aus dieser Säure gewannen R. Meyer und Boner[2]) durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung den Phenylchloressigsäuremethylester. Die Ester der Mandelsäure stellt man am zweckmässigsten aus dem Silbersalz dar[3]).

Kekulé[4]) kam bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die freien Oxysäuren zu folgenden Resultaten: er erhielt aus der Glycolsäure Bromessigsäure, aus der Milchsäure Brompropionsäure, aus der Apfelsäure Monobrombernsteinsäure, aus der Weinsäure und Traubensäure ebenfalls Monobrombernsteinsäure.

Allerdings bestreitet Fahlberg[5]) die Möglichkeit jener Bildungsweisen und behauptet, die von Kekulé beobachtete Bildung von Bromessigsäure bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Glycolsäure sei auf einen Gehalt der letzteren an Monochloressigsäure zurückzuführen, welche er in der nach Kekulé dargestellten Säure in ziemlicher Quantität nachgewiesen haben will. Aus der von Kekulé dargestellten Säure gewann Fahlberg Monochloressigäther, als er die in Alkohol gelöste Säure mit Chlorwasserstoffsäure behandelte, das Produkt einige Zeit im Kolben mit aufrecht stehendem Kühler im Oelbade erwärmte und darauf mit Wasser fällte. Da er denselben Versuch mit „krystallisierter" Glycolsäure — Kekulé hatte zu dem erstgenannten Versuche nach seinen Angaben ebenfalls krystallisierte Glycolsäure angewandt und nicht flüssige, wie Fahlberg sagt — anstellte und nicht zu demselben Resultate gelangte, so führte er, wie gesagt,

---

1) Ber. 2, 208.

2) Ann. Chem. Pharm. 220, 44.

3) Breuer und Zincke, Ber. 13, 636. Naquet und Longuinine, Ann. 139, 300.

4) Ann. Chem. Pharm. 130, 11.

5) J. f. pr. Ch. 7, 341.

jenes Auftreten von Monochloressigäther auf einen Gehalt der Kekulé'schen Glycolsäure an Monochloressigsäure zurück. Die Angaben Fahlberg's erscheinen mir der genaueren Untersuchung bedürftig, wie auch auf Grund meiner obigen Resultate seine Vorstellung über die Bildung der Aether, die er durch folgende Gleichungen wiedergiebt:

$$CH_2\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + HCl = CH_2\begin{matrix}OH\\CCCl\end{matrix} + H_2O,$$

$$CH_2\begin{matrix}OH\\COCl\end{matrix} + C_2H_5OH = CH_2\begin{matrix}OH\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + HCl,$$

als unhaltbar bezeichnet werden muss.

Einwirkung von p-Toluidin auf die beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Benzilsäure erhaltenen Produkte.

Klinger und Standke erhitzten die durch Aetherificierung der Benzilsäure nach der Jena'schen Methode erhaltenen Oele, die vermeintlichen Aether jener Säure, mit Anilin, um, wie schon früher erwähnt, das Anilid der Benzilsäure darzustellen. Nach den im vorigen Abschnitte dargelegten Resultaten ist es erklärlich, dass sie zu den Diphenylanilidoessigestern gelangten. Aus diesen Estern wurde durch Verseifung die Diphenylanilidoessigsäure erhalten.

Um nun noch einen Beweis für die Unhaltbarkeit der Bickel'schen Angaben zu erbringen, behandelte ich die bei jener Aetherificierung erhaltenen Produkte mit p-Toluidin und erhielt die Diphenyl-p-toluidoessigsäureester und aus diesen Estern durch Verseifung die Diphenyl-p-toluidoessigsäure.

a. Diphenyl-p-toluidoessigsäure-methylaether.

$(C_6H_5)_2 = C(NHC_7H_7)CO_2CH_3$.

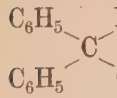
Wenn man das durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Benzilsäure und nachheriges Ausfällen mit Wasser erhaltene Oel mit der entsprechenden Gewichtsmenge p-Toluidin auf dem Wasserbade erwärmt, so wird die Masse nach einiger Zeit zähflüssig und beim Erkalten vollständig fest. Zur Entfernung des überschüssigen p-Toluidins habe ich das Produkt mit verdünnter Salzsäure versetzt, nochmals erwärmt und schliesslich mit Wasser ausgewaschen. Beim Erkalten wurde die harzige braune Masse wieder fest. Diese Masse löste ich in Alkohol und entfärbte die Lösung durch längeres Kochen mit Tierkohle.

Aus der alkoholischen Lösung krystallisierten weisse, dünne Prismen, welche sich büschelförmig gruppierten und in Alhohol leicht löslich sind.

I. 0,3585 g Substanz gaben 14,5 ccm Stickstoff. Dieses Volumen wurde bei 19 ° und 740 mm Barometerstand gemessen.

II. 0,2263 g Substanz, mit Kupferoxyd im geschlossenen Rohre verbrannt, gaben:

0,6627 g CO_2 = 0,1807 g C und
0,1340 g H_2O = 0,01489 g H.

Berechnet für: 		Gefunden:	
		I.	II.
C%	79,73	—	79,85
H%	6,38	—	6,59
O%	9,65	—	—
N%	4,24	4,52	—
	100,00.		

Der Diphenyl-p-toluidoessigsäuremethyläther schmilzt bei 134—135 °.

Messbare Krystalle wurden hier nicht erhalten.

b. Diphenyl-p-toluidoessigsäure-aethylaether.

$(C_6H_5)_2 = C(NHC_7H_7)CO_2C_2H_5$.

Da ich den Aethyläther der Diphenylchloressigsäure auf die oben angegebene Weise in reinem Zustande erhalten hatte, so war die Bildung des Diphenyl-p-toluidoessigsäureäthyläthers bei der Behandlung jenes Körpers mit p-Toluidin sicher vorauszusehen. Bei dieser Darstellung verfuhr ich in derselben Weise wie beim Methyläther.

10 g Diphenylchloressigsäureäthyläther wurden mit ungefähr 9 g p-Toluidin (ein Molekül Aethyläther mit zwei Molekülen p-Toluidin) auf dem Wasserbade erwärmt. Das mit verdünnter Salzsäure und Wasser vom überschüssigen p-Toluidin befreite Produkt wurde in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt. Aus der Lösung in Alkohol erhält man nach mehrfachem Umkrystallisieren farblose, tafelförmige Krystalle, die sich in Chloroform und Alkohol leicht lösen und einen Schmelzpunkt von 137° zeigen.

Zu demselben Produkte gelangte ich, als ich das bei der ersten Aetherificierung erhaltene Oel mit p-Toluidin erhitzte.

Bei der Verbrennung erhielt ich folgendes Resultat:

0,1905 g Substanz gaben, mit Bleichromat im offenen Rohre verbrannt:

0,5575 g CO_2 = 0,15204 g C und
0,1200 g H_2O = 0,0133 g H.

Berechnet für:		Gefunden:
C_6H_5	NHC_7H_7	
	C	
C_6H_5	$COOC_2H_5$	
C%	80,00	79,81
H%	6,68	6,98.

Wie Herr Dr. K. Busz[1]) gefunden hat, ist das Krystall-

1) Siehe Seite 14.

system monosymmetrisch, das Achsenverhältniss a : b : c = 1,4383 : 1 : 0,9503 und die Achsenschiefe s = 48 ° 25′ 58″.

c. Diphenyl-p-toluidoessigsäure.

$(C_6H_5)_2 = C(NHC_7H_7)COOH$.

Wenn man die beiden vorher beschriebenen Toluidoäther verseifen will, so lässt sich dies auf demselben Wege, welchen Standke zur Darstellung der Diphenylanilidoessigsäure eingeschlagen, sehr leicht bewerkstelligen, indem man nur kurze Zeit mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade kocht. Nach dem Verdampfen des Alkohols wird durch Zusatz von Salzsäure ein weisser Niederschlag abgeschieden, der in Ammoniak und verdünnter Natronlauge leicht, in einem grossen Ueberschuss von Wasser etwas löslich ist. Reinigen lässt sich die Säure dadurch, dass man sie in das Natronsalz oder Kalisalz überführt und aus diesen durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure fällt. Aus ihren Lösungen in Alkohol oder Chloroform erhält man keine zur Analyse brauchbare Substanz, da die Diphenyl-p-toluidoessigsäure beim Umkrystallisieren zersetzt wird. Ebenfalls zersetzt sich die Toluidosäure sehr leicht an der Luft, indem sie sich gelb und nach und nach braun färbt. Das Kalisalz der Säure ist in Kalilauge schwer löslich; das Silbersalz zersetzt sich sehr schnell an der Luft. Dasselbe Verfahren für den Methyläther wie für den Aethyläther angewandt, führt zu derselben Säure.

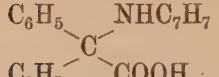
I. 0,1618 g der aus dem Diphenyl-p-toluidoessigsäuremethyläther erhaltenen Diphenyl-p-toluidoessigsäure, im offenen Rohre mit Bleichromat verbrannt, lieferten:

0,4718 g CO_2 = 0,12867 g C und
0,0930 g H_2O = 0,01033 g H.

II. 0,1737 g der aus dem Diphenyl-p-toluidoessigsäureäthyläther erhaltenen Säure wurden ebenfalls im offenen Rohre mit Bleichromat verbrannt und gaben:

0,5038 g OO_2 = 0,1374 g C und
0,0980 g H_2O = 0,0109 g H.

Berechnet für:



Gefunden:

	I.	II.
C% : 79,47	79,35	79,19
H% : 6,01	6,38	6,27.

Die Diphenyl-p-toluidoessigsäure zersetzt sich bei 150°, nachdem sie bei ungefähr 142° zusammengeschmolzen ist.

Der Methyläther der Benzilsäure.
$(C_6H_5)_2 = COHCO_2CH_3$.

Da Klinger und Standke nach der von Jena befolgten Methode den wahren Methyläther nicht erhielten, stellten sie ihn dar, indem sie auf das Kalisalz Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung längere Zeit in der Hitze einwirken liessen. Nach dieser Methode erhält man den Methyläther, falls man mehrmals umkrystallisiert, in wasserhellen, krystallographisch sehr gut ausgebildeten Individuen. Der Aether schmilzt bei 74—75°.

Ausser durch Krystallisation habe ich den Methyläther auch dadurch rein darstellen können, dass ich ihn unter vermindertem Drucke in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage auf dem Paraffinbade destillierte. Bei dieser Operation zersetzt sich der Aether nicht, sondern siedet unter einem Drucke von 13 mm (14 mm) bei einer Temperatur von 187° (190°) [Badtemperatur 206° (215°)], wird in der Vorlage sofort fest und bildet dann eine reine weisse, krystallinische Masse. Alles dieses steht in scharfem Gegensatze zu dem Verhalten des von Bickel als Methyläther bezeichneten Produktes.

Den auf oben angegebene Weise dargestellten Aether erhitzten Klinger und Standke mit Anilin und fanden, dass selbst überschüssiges Anilin in der Siedehitze nicht einwirke. Der Aether hatte sich dabei in seiner Zusammensetzung und seinem Schmelzpunkt nicht verändert, jedoch

gehörten die nun aus der Lösung in Alkohol erhaltenen Krystalle dem asymmetrischen Systeme an, während der nicht mit Anilin behandelte Aether monosymmetrisch krystallisierte. Bei der Verseifung der beiden, verschiedenen Krystallsystemen angehörigen Aether erhielten Klinger und Standke dieselbe Benzilsäure. Eine weitere Untersuchung hatten sie nicht angestellt.

Die Versuche von Klinger und Standke wiederholte ich und fand ihre Resultate vollständig bestätigt. Selbst, als ich den Methyläther mit Anilin im zugeschmolzenen Rohre vier Stunden lang bei 140—150° erhitzte, erhielt ich eine schwarzbraune Flüssigkeit, welche, mit Wasser und Salzsäure vom überschüssigen Anilin befreit, eine dunkelbraune, feste Masse abschied, die, in Alkohol gelöst, wieder die triklinen Krystalle des Methyläthers lieferte, während ein Teil des Aethers sich zersetzt hatte.

Bei dieser merkwürdigen Erscheinung könnte man zwei Fälle unterscheiden. Entweder ist der Methyläther gleich bei der Darstellung und Krystallisation in Krystallen zu erhalten, die beiden Systemen angehören, oder er ist ursprünglich monoklin und die Ueberführung aus dem monoklinen Systeme in das trikline wird durch Erhitzen erreicht.

Um diese Fragen zu entscheiden, stellte ich zuerst eine grössere Menge Methyläther in Krystallen dar; einen Teil erhitzte ich mit Anilin; einen Teil destillierte ich und liess dann in Alkohol auskrystallisieren; ein dritter Teil wurde nicht erhitzt. Dieses Material wurde der krystallographischen Untersuchung unterworfen.

Gemäss den Resultaten der krystallographischen Untersuchungen, welche schon früher von Herrn Dr. Jenssen unter Leitung des Herrn Professor Dr. Hintze und jetzt an dem von mir dargestellten Materiale von Herrn Dr. C. Busz ausgeführt worden sind, ist der Methyläther der Benzilsäure dimorph. Nach den Beobachtungen des letzteren fanden sich unter den nicht mit Anilin behandelten Krystallen sowohl monosymmetrische als auch asymmetrische Individuen, letztere Modifikation in dem der Untersuchung unterworfenen Materiale in vorwiegender Anzahl.

Die Krystalle des mit Anilin in der Hitze behandelten Aethers, sowie des unter vermindertem Drucke destillierten Aethers waren sämtlich asymmetrisch.

Die krystallographische Untersuchung des asymmetrischen Aethers, welche Herr Dr. C. Busz ebenfalls ausgeführt hat, ergab das Achsenverhältniss a : b : c = 0,43134 : 1 : 1,21710 und die Achsenschiefen:

$$\alpha = 74^0\,41'\,39'',$$
$$\beta = 97^0\ \ 1'\,55'',$$
$$\gamma = 84^0\,57'\,44''.$$

Die von Herrn Dr. Jenssen[1]) unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Hintze ausgeführten Messungen stimmen mit denjenigen des Herrn Dr. C. Busz fast genau überein. Die von ersterem daraus berechneten Werte:

$$a : b : c = 0{,}51312 : 1 : 0{,}76642,$$
$$\alpha = 75^0\ \ 8',$$
$$\beta = 96^0\,42',$$
$$\gamma = 79^0\,55',$$

weichen infolge eines Rechnungsfehlers, wie Herr Dr. Busz gefunden, von den obigen ab.

Das Chlorid der Diphenylchloressigsäure.

$$(C_6H_5)_2 = CClCOCl.$$

In der Einleitung wurde schon auseinandergesetzt, dass Cahours zuerst auf die Benzilsäure Fünffachchlorphosphor hatte einwirken lassen, dass er aber dabei nicht zur richtigen Bestimmung des Produktes gelangt war, wie Klinger und Standke und später auch Bickel gefunden haben. Nach den Untersuchungen von Klinger und Standke bildet sich bei jenem Processe das Chlorid der Diphenylchloressigsäure. Bei meinen Versuchen verfuhr ich nach ihren Angaben mit nur wenigen Abänderungen.

---

1) Groth, Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. XVII. Band. 3. Heft.

In einem gut getrockneten Destillationskolben mischte ich 20 g reine, bei 130° getrocknete Benzilsäure mit 37 g Phosphorpentachlorid (ein Molekül Säure mit zwei Molekülen Chlorid). Alsbald trat eine heftige Reaktion ein, die durch Abkühlen gemässigt wurde; in einer halben Stunde war die Reaktion zu Ende. Darauf erwärmte ich noch einige Zeit auf dem Wasserbade und liess dann die erhaltene Flüssigkeit noch mehrere Stunden stehen, damit alle Benzilsäure in Chlorid umgewandelt wurde. Das Phosphoroxychlorid wurde unter vermindertem Drucke auf dem Wasserbade abdestilliert, und das zurückgebliebene, dickflüssige Oel in Eiswasser gegossen. Nach Verlauf einer Stunde erstarrte das Oel zu einer ganz schwach gelblich gefärbten, krystallinischen Masse. Auf solche Weise erhielt ich 23 g Diphenylchloressigsäurechlorid; die Theorie verlangt 23,2 g. In diesem Zustande wurde das Chlorid für fast alle ferneren Versuche angewandt und gleich nach der Darstellung verarbeitet.

Will man das Chlorid in vollkommen reinem Zustande in farblosen Krystallen darstellen, so kann man zwei Wege einschlagen. Nach Bickel löst man es in Petroläther, lässt unter dem Exsiccator verdunsten und auskrystallisieren. Ferner kann man das Chlorid der Diphenylchloressigsäure gleich bei der Darstellung rein erhalten, wenn man das nach der Destillation des Phosphoroxychlorids noch bleibende Oel im Paraffinbade unter vermindertem Drucke destilliert. Wählt man lezteren Weg, so ist es zweckmässig, dass man das Phosphorpentachlorid im Ueberschusse auf reine Benzilsäure einwirken und das Produkt zur vollständigen Umwandlung der Säure längere Zeit stehen lässt, da andernfalls bei der Destillation Zersetzung eintritt. Im luftverdünnten Raume siedet das Dichlorid bei einem Drucke von 14 mm und einer Temperatur von 186° (206° Badtemperatur). Man erhält es durch Destillation als farbloses Oel, welches zu klaren Krystallen erstarrt, sobald man einen Krystall einführt. An der Luft ziehen die Krystalle Feuchtigkeit an. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 49 und 50°.

Auf das rohe, dickflüssige, nur gewaschene Chlorid

liess Standke Ammoniak und Anilin [1]) einwirken und erhielt auf diese Weise das Benzilsäureamid in farblosen Krystallen, welche an der Luft sich zersetzen, und andererseits das Anilid der Diphenylanilidoessigsäure als weisse Krystallnadeln, die bei 181 ° schmelzen.

Die Einwirkung von Anilin auf das Chlorid der Diphenylchloressigsäure habe ich im Folgenden genauer studiert und, da diese Versuche merkwürdige Resultate lieferten, jene Untersuchungen auf mehrere Homologe des Anilins ausgedehnt.

Wie schon erwähnt, stellte Bickel aus dem Dichlorid den Aethyläther der Diphenylchloressigsäure dar, indem er dasselbe mit Alkohol in der Kälte behandelte.

Einwirkung von Anilin auf das Diphenylchloressigsäurechlorid.

Wenn man das Chlorid der Diphenylchloressigsäure mit Anilin behandelt, so erhält man, je nach den angewandten Mengenverhältnissen und der Art der Einwirkung, folgende Verbindungen:

1. Anilid der Diphenylanilidoessigsäure.
2. Anilid der Diphenylchloressigsäure.

1. Anilid der Diphenylanilidoessigsäure.

$(C_6H_5)_2 = C(NHC_6H_5)CONHC_6H_5$.

Zur Darstellung des Diphenylanilidoessigsäureanilids liess ich, übereinstimmend mit den Versuchen von Klinger und Standke, auf ein Molekül des Diphenylchloressigsäurechlorids vier Moleküle Anilin einwirken.

10 g Diphenylchloressigsäurechlorid versetzte ich mit 18 g Anilin, wodurch sofort eine Abspaltung von Chlorwasserstoff bewirkt wurde. Die entstandene Lösung erwärmte ich zuerst im Wasserbade, darauf so lange im

1) Inaug.-Diss., Erlangen 1889, p. 28—31.

Oelbade, bis keine Salzsäuredämpfe mehr zu beobachten waren. Die Flüssigkeit färbte sich schliesslich rotbraun. Nachdem das so erhaltene Produkt erkaltet war, digerierte ich mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade, um den Ueberschuss von Anilin zu entfernen. Die braune Masse wurde dadurch zähflüssig und nach dem Erkalten und nach längerem Stehen vollständig fest.

Den erhaltenen Körper löste ich zuerst in Benzol und krystallisierte ihn in verdünntem Alkohol um. Auf diese Weise gewann ich nach oftmaligem Umkrystallisieren das Anilid in weissen Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 181—182° zeigen.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

I. 0,2300 g Substanz lieferten 14 ccm Stickstoff, gemessen bei 5° und 767 mm Barometerstand.

II. 0,3160 g Substanz lieferten 19,5 ccm Stickstoff, gemessen bei 5° und 768 mm Barometerstand.

III. 0,1660 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd im geschlossenen Rohre verbrannt:

$$0{,}5023\text{ g } CO_2 = 0{,}1369\text{ g C und}$$
$$0{,}0910\text{ g } H_2O = 0{,}0101\text{ g H.}$$

Berechnet für: $C_6H_5(C_6H_5)C(NHC_6H_5)CONHC_6H_5$		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C% :	82,51	—	—	82,47
H% :	5,83	—	—	6,09
O% :	4,23	—	—	—
N% :	7,43	7,49	7,62	—
	100,00.			

Das Diphenylanilidoessigsäureanilid ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer löslich in Alkohol und Aether. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst es sich, nachdem es zuerst sich anscheinend zersetzt und schwarzbraun wird, mit orangeroter Farbe auf, und aus der Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein weisser, krystallinischer Körper ab, der in Alkohol löslich ist und aus der alkoholischen Lösung in Nadeln krystallisiert. Der so erhaltene

Körper schmilzt bei ungefähr 200° zusammen und zersetzt sich bei 205—210°; eine genauere Untersuchung über dieses Produkt wurde nicht angestellt.

Bei der Verseifung des Anilids der Diphenylanilidoessigsäure durch konzentrierte Salzsäure glaubte ich, die Diphenylessigsäure erhalten zu haben. Ich fand dagegen einen Körper, der in schönen, gut ausgebildeten, wasserhellen Krystallen aus der alkoholischen Lösung auskrystallisierte. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 175°. Auf den bei jener Verseifung erhaltenen Körper werde ich in einem der folgenden Abschnitte zurückkommen.

2. Das Anilid der Diphenylchloressigsäure.

$(C_6H_5)_2 = CClCONHC_6H_5$.

In einem trockenen Erlenmeyer'schen Kolben löste ich 10 g Diphenylchloressigsäurechlorid in 50 ccm trockenem Aether und liess vermittelst eines Scheidetrichters unter steter Abkühlung eine Lösung von 7 g Anilin in trockenem Aether zutropfen, unter häufigem Schütteln des Kolbens. Damit sich das bei dieser Reaktion bildende salzsaure Anilin absetze, liess ich den Kolben einige Zeit stehen. Die Lösung wurde dann abfiltriert und das salzsaure Anilin mit trockenem Aether gut ausgewaschen. Diese Aetherlösung wurde mit Petroläther versetzt und zum Abdunsten stehen gelassen. Nach einiger Zeit krystallisierten aus der Lösung wasserhelle Prismen, und aus den Mutterlaugen erhielt ich nach weiterem Zusatz von Petroläther grössere Krystalle.

Das in Aether unlösliche salzsaure Anilin löste ich in Wasser. Es ging nicht vollständig in Lösung; der in Wasser unlösliche Rückstand bestand aus Diphenylchloressigsäurechlorid, Benzilsäureanilid und Diphenylanilidoessigsäureanilid. Die Reaktion war also zum Teil zu weit gegangen; zum Teil war das angewandte Diphenylchloressigsäurechlorid nicht verändert worden.

Das Anilid der Diphenylchloressigsäure schmilzt bei 88°.

Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

I. 0,2975 g Substanz lieferten, auf dem Wasserbade mit alkoholischem Silbernitrat unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure erwärmt, nachdem der Niederschlag in derselben Weise wie bei den früheren Chlorbestimmungen behandelt war:

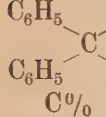
0,1285 g AgCl = 0,0381 g Cl.

II. 0,2467 g Substanz gaben, mit Bleichromat im offenen Rohre verbrannt:

0,6742 g CO_2 = 0,1839 g C und
0,1170 g H_2O = 0,0130 g H.

III. 0,2165 g Substanz lieferten:

0,5939 g CO_2 = 0,1619 g C und
0,1050 g H_2O = 0,0117 g H.

Berechnet für: 		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C% :	74,64	—	74,54	74,76
H% :	4,99	—	5,27	5,16
O% :	4,97	—	—	—
N% :	4,37	—	—	—
Cl% :	11,03	10,69	—	—
	100,00.			

Das Anilid der Diphenylchloressigsäure ist leicht löslich in Aether, löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Petrolaether.

Gegen kalte, konzentrierte Schwefelsäure verhält es sich ähnlich wie das Anilid der Diphenylanilidoessigsäure. Beim Zusatz der Säure färbt es sich zuerst dunkelbraun bis schwarz, löst sich jedoch allmählig auf und färbt die Lösung orange. Durch Wasser kann man aus dieser Lösung einen weissen, krystallinischen Körper abscheiden, der in Alkohol löslich ist und aus der alkoholischen Lösung in kleinen Nadeln auskrystallisiert. Da sich die so erhaltene Substanz auch bei 205—210° zersetzt, nachdem sie vorher zusammengeschmolzen ist, so scheint hier derselbe Körper vorzuliegen, den man bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Diphenylanilidoessigsäureanilid in der Kälte erhält.

Das Diphenylchloressigsäureanilid ist sehr reaktionsfähig, indem das Chlor-Atom sehr leicht durch andere Radikale ersetzbar ist.

Kocht man das Diphenylchloressigsäureanilid mit Methylalkohol bis zur Lösung der Substanz, so krystallisiert nach einiger Zeit das Methylbenzilsäureanilid aus; durch kurzes Aufkochen mit Aethylalkohol erhält man das Aethylbenzilsäureanilid. Ferner lässt sich durch Erhitzen des Chlorids mit kohlensaurem Kali oder Silbernitrat in wässeriger Lösung das einfache Anilid der Benzilsäure darstellen. Erhitzt man das Chlorid einige Zeit mit Anilin, so gelangt man zu dem früher beschriebenen Anilid der Diphenylanilidoessigsäure, welches hinwiederum durch Verseifen mit Salzsäure das einfache Anilid der Benzilsäure giebt.

Alle so erhaltenen Verbindungen zeichnen sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus und können leicht rein dargestellt werden.

Beim Behandeln mit Schwefelsäure zeigen alle dasselbe Verhalten wie das Anilid der Diphenylchloressigsäure und der Diphenylanilidoessigsäure und scheinen zu demselben Körper zu führen wie jene schon besprochenen Verbindungen.

a. Methylbenzilsäureanilid.
Diphenylmethoxylessigsäureanilid.

$(C_6H_5)_2 = C(OCH_3)CONHC_6H_5$.

Das Methylbenzilsäureanilid stellte ich, wie schon angedeutet, dar, indem ich in einem Becherglase Diphenylchloressigsäureanilid mit Methylalkohol auf dem Wasserbade kurze Zeit kochte und die erhaltene Lösung zur Krystallisation stehen liess. Auf diese Weise erhielt ich den neuen Körper in Form glänzender, farbloser Prismen, die bei 149—150° schmelzen. Durch Umkrystallisieren in Methylalkohol gelangte ich zu tafelförmigen, messbaren Krystallen.

Nach der Arbeit des Herrn Dr. Busz gehören die-

selben dem rhombischen Krystallsysteme an. Achsenverhältniss:

$$a : b : c = 0{,}64344 : 1 : 0{,}48778.$$

Die Verbrennungen führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,2637 g Substanz, mit Kupferoxyd im offenen Rohre verbrannt, lieferten:

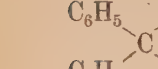
0,7710 g CO_2 = 0,2103 g C und
0,1495 g H_2O = 0,0166 g H.

II. 0,2100 g Substanz gaben:

0,6110 g CO_2 = 0,16664 g C und
0,1200 g H_2O = 0,0133 g H.

III. 0,1873 g Substanz lieferten:

0,5460 g CO_2 = 0,1489 g C und
0,1050 g H_2O = 0,01166 g H.

Berechnet für: 		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C% :	79,74	79,73	79,35	79,44
H% :	6,01	6,30	6,33	6,23.

Bei der Verseifung des Methylbenzilsäureanilids mit Jodwasserstoffsäure spaltet sich Jodmethyl ab.

0,8 g Substanz wurden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure in ein Rohr eingeschlossen und fünf Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet und die ganze Masse mit Wasser ausgespült. Das bei dieser Reaktion entstehende Jodmethyl wurde nach einer von Klinger[1]) gebrauchten Methode nachgewiesen. Zu diesem Zwecke wird das Gemisch erhitzt und das Jodmethyl in ein trockenes Kölbchen destilliert. Mit Methylsulfid versetzt, bildet es Trimethylsulfinjodid.

Erhitzt man auf dem Drahtnetze am Rückflusskühler das Methylbenzilsäureanilid mit konzentrierter Salzsäure, so spaltet sich Chlormethyl ab und das Methylbenzilsäureanilid geht in das einfache Anilid der Benzilsäure (Schmelz-

1) Privat-Mitteilung des Herrn Professor Dr. Klinger.

punkt 175°) über. Bei diesem Versuche konnte jedoch das Auftreten des Chlormethyls wegen der geringen Menge der angewandten Substanz und aus dem Grunde, dass am Rückflusskühler erhitzt wurde, durch die Reaktion nicht nachgewiesen werden.

b. Aethylbenzilsäureanilid.

Diphenylaethoxylessigsäureanilid.

$$(C_6H_5)_2 = C(OC_2H_5)CONHC_6H_5.$$

Durch Erhitzen des Diphenylchloressigsäureanilids mit Aethylalkohol erhält man das Aethylbenzilsäureanilid als einen Körper, der aus der alkoholischen Lösung in seideglänzenden Nadeln krystallisiert, welche bei 130—131° schmelzen. Derselbe Körper krystallisiert aus den Lösungen beim Fällen des Chlors des Diphenylchloressigsäureanilids mit alkoholischem Silbernitrat.

Bei den Verbrennungen erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,2045 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd im offenen Rohre verbrannt:

0,5990 g CO_2 = 0,1634 g C und
0,1215 g H_2O = 0,0135 g H.

II. 0,2075 g Substanz lieferten:

0,6090 g CO_2 = 0,1660 g C und
0,1235 g H_2O = 0,0137 g H.

Berechnet für:		Gefunden:	
C_6H_5	OC_2H_5		
C_6H_5	$CONHC_6H_5$	I.	II.
C % :	79,73	79,85	80,04
H % :	6,36	6,60	6,60.

Im zugeschmolzenen Rohre mit rauchender Salzsäure erhitzt, spaltet das Aethylbenzilsäureanilid Chloraethyl ab.

1 g Substanz wurde mit 10 ccm rauchender Salzsäure in ein Rohr eingeschlossen und im Schiesskasten bei 150 bis 160° erhitzt. Nachdem das Rohr erkaltet war, wurde das bei der Reaktion gebildete Aethylchlorid beim Öffnen durch die charakteristische Flamme nachgewiesen. Die

zurückgebliebene Masse spülte ich mit Wasser aus dem Rohre. In der Lösung konnte ich geringe Mengen von Anilin nachweisen, wie auch die Bildung einer geringen Spur von Carbylamin durch den Geruch wahrzunehmen war.

Den nach der Einwirkung zurückgebliebenen Körper löste ich in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisierten weisse Nadeln aus, die jedoch nicht Benzilsäure waren, sondern noch Stickstoff enthielten und bei 221° schmolzen. Auch nach mehrfachem Umkrystallisieren des Körpers blieb der Schmelzpunkt derselbe; eine weitere Untersuchung wurde nicht angestellt.

Kocht man das Aethylbenzilsäureanilid mit konzentrierter Salzsäure längere Zeit auf dem Drahtnetze, so gelangt man zu dem bei 175° schmelzenden, einfachen Anilid der Benzilsäure, wie bei der Verseifung des Methylbenzilsäureanilids.

c. Das Anilid der Benzilsäure.

$$(C_6H_5)_2 = C(OH)CONHC_6H_5.$$

Durch Verseifung des Anilids der Diphenylanilidoessigsäure mit konzentrierter Salzsäure gelangte ich, wie ich schon bei der Beschreibung jenes Dianilids erwähnte, nicht zur Diphenylessigsäure, sondern bei jener Einwirkung löst sich aus obiger Verbindung nur ein Anilinrest heraus und es entsteht der Hauptmenge nach das einfache Anilid der Benzilsäure.

Bei diesem Versuche erhitzte ich 5 g Diphenylanilidoessigsäureanilid (Schmelzpunkt 181—182°) mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure 10 Stunden lang auf dem Drahtnetze am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand abfiltriert, zur Entfernung der anhaftenden Salzsäure mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und darauf getrocknet. Der Rückstand wog 3,7 g. Die Theorie verlangt eine Ausbeute von 4 g Benzilsäureanilid. Die gelb gefärbte Masse löste ich in Alkohol und entfärbte die Lösung durch längeres Kochen, unter Zusatz von reiner, frisch geglühter Tierkohle. Aus der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung setzten sich leistenförmige, mit Rissen

durchzogene Krystalle ab; um besser ausgebildete Krystalle zu erhalten, wandte ich eine weniger stark mit Wasser verdünnte Lösung an.

Aus dem Anilid der Diphenylchloressigsäure lässt sich das Anilid der Benzilsäure ebenfalls darstellen. Man erhält es, indem man jenen reaktionsfähigen Körper mit kohlensaurem Kali oder Natron in wässeriger Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten sorgfältig auswäscht, trocknet und in Alkohol löst. Durch mehrfaches Umkrystallisieren in schwach verdünntem Alkohol erhält man auch nach dieser Methode das Anilid in wasserhellen, messbaren Krystallen, welche nach den Untersuchungen des Herrn Dr. Busz dem monosymmetrischen Krystallsysteme angehören. Achsenverhältniss:

$$a : b : c = 0{,}97296 : 1 : 0{,}89641.$$

Achsenschiefe: $\beta = 86^0 16' 47''$.

Die farblosen, durchsichtigen Krystalle sind in der Richtung der Vertikalachse gestreckt; Prisma und Pinakoid sind im Gleichgewicht ausgebildet. Die Krystalle besitzen eine vollkommene Spaltbarkeit nach dem Orthopinakoid und sind zum Theil Zwillinge nach dem Orthopinakoid.

Das Benzilsäureanilid schmilzt bei 175°.

Bei den Stickstoff-Bestimmungen und Verbrennungen erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,3468 g Substanz gaben 14 ccm Stickstoff, gemessen bei 8° und 758 mm Barometerstand.

II. 0,4015 g Substanz lieferten 17 ccm Stickstoff, gemessen bei 10° und 742 mm Barometerstand.

III. 0,3400 g Substanz gaben 13,5 ccm Stickstoff, gemessen bei 17° und 763 mm Barometerstand.

IV. 0,2217 g Substanz lieferten, mit Kupferoxyd im offenen Rohre verbrannt:

$$0{,}6455 \text{ g } CO_2 = 0{,}1760 \text{ g C und}$$
$$0{,}1455 \text{ g } H_2O = 0{,}0128 \text{ g H.}$$

V. 0,2008 g Substanz lieferten:

$$0{,}5846 \text{ g } CO_2 = 0{,}1594 \text{ g C und}$$
$$0{,}1030 \text{ g } H_2O = 0{,}0114 \text{ g H.}$$

Berechnet für:		Gefunden:				
C_6H_5 OH						
C_6H_5 C $CONHC_6H_5$		I.	II.	III.	IV.	V.
C% :	79,18	—	—	—	79,38	79,38
H% :	5,62	—	—	—	5,77	5,68
O% :	10,57	—	—	—	—	—
N% :	4,63	4,86	4,94	4,62	—	—
	100,00.					

Die für diese Analysen verwandten Substanzen rührten von beiden Darstellungsmethoden her, und zwar sind I, II, IV das durch Verseifung des Anilido-Anilids erhaltene Produkt, III und V andererseits aus dem Chloranilid dargestellt worden.

Lässt man auf 1 Molekül Diphenylchloressigsäurechlorid 2 Moleküle Anilin einwirken, ohne beide Substanzen in Aether zu lösen, so erhält man ein Gemenge von Diphenylchloressigsäureanilid, Benzilsäureanilid und Diphenylanilidoessigsäureanilid.

Die Beziehungen zwischen den durch Einwirkung von Anilin auf das Chlorid der Diphenylchloressigsäure erhaltenen Verbindungen, sowie den aus diesen dargestellten Körpern, sind aus folgender Aufstellung zu ersehen:

Chlorid der Diphenylchloressigsäure.
$(C_6H_5)_2 = CClCOCl.$

Anilid der Diphenylchloressigsäure.
$(C_6H_5)_2 = CClCONHC_6H_5.$

→ Anilid der Diphenylanilidoessigsäure.
$(C_6H_5)_2 = C(NHC_6H_5)CONHC_6H_5.$

Methylbenzilsäureanilid.
$(C_6H_5)_2 = C(OCH_3)CONHC_6H_5.$
Aethylbenzilsäureanilid.
$(C_6H_5)_2 = C(OC_2H_5)CONHC_6H_5.$

→ Benzilsäureanilid.
$(C_6H_5)_2 = C(OH)CONHC_6H_5.$

Der Uebergang des Anilids der Diphenylanilidoessigsäure in das Benzilsäureanilid ist insofern ein unerwarteter, als man nach allen Analogieen die Bildung der Diphenylanilidoessigsäure vermuten müsste. Die Ursache scheint im Vorhandensein der beiden an das C-Atom gebundenen Phenylgruppen zu liegen. Aus dem gleichen Grunde entstehen wohl auch bei der Einwirkung von Anilin auf die Diphenylchloressigester die Anilido-Ester, nicht das Anilid der Anilidosäure, wie dies z. B. bei den Chloressigestern[1]) und den Chlormalonsäureestern[2]) der Fall ist.

Einwirkung von p-Toluidin auf Diphenylchloressigsäurechlorid.

Diphenyl-p-toluidoessigsäure-p-toluidid.

$(C_6H_5)_2 = C(NHC_7H_7)CONHC_7H_7$.

Das p-Toluidid der Diphenyl-p-toluidoessigsäure erhält man in ähnlicher Weise wie das Diphenylanilidoessigsäureanilid, indem man ein Molekül Diphenylchloressigsäurechlorid mit vier Molekülen p-Toluidin erhitzt.

Zu 10 g Dichlorid setzte ich 17 g p-Toluidin und erhitzte anfangs auf dem Wasserbade, nachher im Oelbade bei 125—130 °. Hierbei traten dieselben Erscheinungen ein wie bei der Einwirkung des Anilins. Die ganze Masse löste sich unter Chlorwasserstoffabspaltung und wurde in derselben Weise verarbeitet wie das Anilinprodukt.

Aus einer Lösung in schwach verdünntem Alkohol krystallisiert das Diphenyl-p-toluidoessigsäure-p-toluidid in feinen weissen Nadeln, die sich radialförmig gruppieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 168 °.

Die Analysen gaben folgendes Resultat:

---

1) Wilm, Witsch; Z. f. Ch. 1868, 74.
2) Conrad, Bischoff; Ann. Chem. Pharm. 209, 231.

I. 0,2690 g Substanz lieferten 15,5 ccm Stickstoff, gemessen bei 9° und 765 mm Barometerstand.

II. 0,4375 g Substanz gaben 25 ccm Stickstoff, gemessen bei 9° und 762 mm Barometerstand.

III. 0,3785 g Substanz lieferten, mit Kupferoxyd im geschlossenen Rohre verbrannt:

1,1500 g CO_2 = 0,3136 g C und
0,2300 g H_2O = 0,0256 g H.

IV. 0,1795 g Substanz gaben:

0,5438 g CO_2 = 0,1483 g C und
0,1072 g H_2O = 0,0119 g H.

Berechnet für: $C_6H_5(C_6H_5)C(NHC_7H_7)CONHC_7H_7$		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C%	82,72	—	—	82,85	82,62
H%	6,41	—	—	6,75	6,63
O%	3,96	—	—	—	—
N%	6,91	6,97	6,89	—	—
	100,00.				

Das p-Toluidid der Diphenyl-p-toluidoessigsäure ist leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol.

Das p-Toluidid der Benzilsäure.
$(C_6H_5)_2 = C(OH)CONHC_7H_7$.

Um aus dem Diphenyl-p-toluidoessigsäure-p-toluidid das p-Toluidid der Benzilsäure zu erhalten, verseifte ich erstere Verbindung mit konzentrierter Salzsäure. Analog wie bei der Anilinverbindung wird dadurch aus jener p-Toluidinverbindung nur ein Toluidinrest herausgelöst.

2 g Diphenyl-p-toluidoessigsäure-p-toluidid, in ungefähr 100 ccm konzentrierter Salzsäure suspendiert, wurden 12 Stunden lang auf dem Drahtnetze am Rückflusskühler gekocht. Statt 1,56 g (berechnet für das einfache p-Toluidid) blieb nach dem Abfiltrieren ein Rückstand von 1,4 g.

Das salzsaure Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Natronlauge

versetzt, infolgedessen sich freies p-Toluidin und in geringen Spuren Carbylamin abschied. Um die Menge des freigewordenen Toluidins zu bestimmen, schüttelte ich die alkalische Flüssigkeit mit Aether aus und erhielt nach dem Abdunsten des Aethers 0,65 g Rückstand, der zum grössten Teile aus p-Toluidin bestand und der berechneten Gewichtsmenge von 0,53 nahekommt.

Um das durch die Verseifung erhaltene Produkt zu reinigen, wurde es in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht und mehrmals in Alkohol umkrystallisiert. Wie bei der Anilinverbindung erhielt ich auch hier aus mit Wasser wenig verdünnter alkoholischer Lösung leistenförmige Krystalle, dagegen aus fast konzentrierter Lösung grössere, farblose, durchsichtige Krystalle, welche denjenigen des Anilids der Benzilsäure ähnlich sahen.

Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Substanz liegt zwischen 189 ° und 190 °.

Die Analysen hatten folgende Resultate:

I. 0,2553 g Substanz gaben 10 ccm Stickstoff, gemessen bei 14 ° und 740 mm Barometerstand.

II. 0,2033 g Substanz, mit Kupferoxyd im offenen Rohre verbrannt, gaben:

0,5920 g CO_2 = 0,16145 g C und
0,1160 g H_2O = 0,01288 g H.

Berechnet für:		Gefunden:	
C_6H_5 OH			
\ /			
C			
/ \			
C_6H_5 $CONHC_7H_7$		I.	II.
C % :	79,22	—	79,41
H % :	6,30	—	6,34
O % :	10,06	—	—
N % :	4,42	4,48	—
	100,00.		

Das Benzilsäure-p-toluidid löst sich in Alkohol schwerer, in Benzol leicht.

Einwirkung von Monomethylanilin auf Diphenylchloressigsäurechlorid.

Das Monomethylanilid der Diphenylmonomethylanilidoessigsäure.

$(C_6H_5)_2 = CN(CH_3)C_6H_5CON(CH_3)C_6H_5$.

Man stellt das Diphenylmonomethylanilidoessigsäuremonomethylanilid durch Erhitzen eines Gemenges von ein Molekül Diphenylchloressigsäurechlorid mit vier Molekülen Monomethylanilin dar.

10 g Diphenylchloressigsäurechlorid wurden mit 16,5 g Monomethylanilin in einem Kölbchen erwärmt. Nachdem die anfangs sehr heftige Reaktion beendet war, wurde die rotbraune Masse noch mehrere Stunden lang im Oelbade einer Temperatur von ungefähr 150° ausgesetzt. Beim Erkalten wurde die Masse allmählich fest. Der Kolbeninhalt wurde darauf in derselben Weise weiterverarbeitet, wie bei der Anilin- und p-Toluidinverbindung. Die harzig braune Masse löste ich in Benzol und setzte zur Lösung Alkohol. Die sich zuerst absetzenden grün gefärbten Krystalle sind erst nach häufigem Umkrystallisieren rein zu erhalten; aus den Mutterlaugen wie aus der Lösung in reinem Benzol krystallisiert das Monomethylanilid in feinen kleinen Nädelchen, die sich radialförmig gruppieren und warzenförmige Krystallconglomerate bilden. Durch Kochen mit Tierkohle werden die Krystalle nur wenig entfärbt. Reine weisse Krystalle erhält man, wenn man das in Benzol mehrmals umkrystallisierte Monomethylanilid in sehr viel Alkohol löst; in diesem Falle bildet sich gleich beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag.

Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,2200 g Substanz gaben 14 ccm Stickstoff, gemessen bei einer Temperatur von 23° und einem Barometerstande von 755 mm.

II. 0,2335 g Substanz gaben, im offenen Rohre mit Bleichromat verbrannt:

0,7080 g CO_2 = 0,1931 g C und
0,1400 g H_2O = 0,0155 g H.

III. 0,1790 g Substanz gaben:
0,5423 g CO_2 = 0,1479 g C und
0,1052 g H_2O = 0,01169 g H.

Berechnet für: Gefunden:

C_6H_5 $N(CH_3)C_6H_5$
\ /
C
/ \
C_6H_5 $CON(CH_3)C_6H_5$

		I.	II.	III.
C%	82,73	—	82,70	82,63
H%	6,42	—	6,66	6,53
O%	3,93	—	—	—
N%	6,92	7,12	—	—
	100,00.			

Das Diphenylmonomethylanilidoessigsäuremonomethylanilid schmilzt bei 212°. Es ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter löslich in Benzol und Chloroform.

Da das Methylanilid in reiner Form schwierig darzustellen, so wurde das aus jener Substanz durch Verseifung erhaltene Produkt nur in geringer Menge gewonnen und keiner weiteren Untersuchung unterzogen.

Die hauptsächlichen Resultate der beschriebenen Versuche möchte ich zum Schluss in Kürze wiederholen:

A. Versuche zur Darstellung der Aether der Benzilsäure durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die wahren Aether der Benzilsäure durch Einleiten trockenen Salzsäuregases in die alkoholische Lösung sich nicht darstellen lassen. Vielmehr erhält man auf diesem Wege aus der methylalkoholischen Lösung im wesentlichen den

I. Diphenylchloressigsäuremethyläther, $(C_6H_5)_2CClCO_2CH_3$,

aus der äthylalkoholischen Lösung den

II. Diphenylchloressigsäureäthyläther, $(C_6H_5)_2CClCO_2C_2H_5$.

Der Aethyläther wurde auf diese Weise rein dargestellt und entspricht in seinen Eigenschaften vollständig

dem von Bickel durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf das Diphenylchloressigsäurechlorid dargestellten Produkte.

B. Durch Einwirkung von p-Toluidin auf die Substanzen, welche beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholischen Lösungen der Benzilsäure entstehen, erhielt ich folgende Verbindungen:

I. Diphenyltoluidoessigsäuremethyläther, $(C_6H_5)_2 = CNHC_7H_7CO_2CH_3$. Schmelzpunkt 134 °.

II. Diphenyltoluidoessigsäureäthyläther, $(C_6H_5)_2 = CNHC_7H_7CO_2C_2H_5$. Schmelzpunkt 137 °.

Durch Verseifung mit alkoholischem Kali entstand aus beiden dieselbe

III. Diphenyl-p-toluidoessigsäure, $(C_6H_5)_2 = CNHC_7H_7COOH$! Schmelzpunkt 143 °.

C. Der Benzilsäure-Methyläther ist dimorph. Die monosymmetrische Modifikation lässt sich durch Erhitzen in die asymmetrische überführen.

D. Derivate des Diphenylchloressigsäurechlorids.

Aus dem Chlorid der Diphenylchloressigsäure entsteht, falls man ein Molekül jenes Körpers mit vier Molekülen Anilin erhitzt, das

I. Anilid der Diphenylanilidoessigsäure, $(C_6H_5)_2 = CNHC_6H_5CONHC_6H_5$. Schmelzp. 181—182°.

Mit konzentrierter Salzsäure verseift, spaltet dieses Anilid nur eine Anilingruppe ab und bildet das

II. Anilid der Benzilsäure. Schmelzpunkt 175 °.

Zu demselben Produkte gelangt man, wenn man auf ein Mol. Diphenylchloressigsäurechlorid zwei Mol. Anilin in starker Verdünnung mit trockenem Aether und unter steter Abkühlung einwirken lässt, und den so dargestellten Körper, das

III. Chlorid der Diphenylanilidoessigsäure, $(C_6H_5) = CClCONHC_6H_5$, Schmelzpunkt: 88 °,

mit Sodalösung kocht. Aus demselben Körper entsteht durch Erhitzen mit Methylalkohol das

IV. Methylbenzilsäureanilid, $(C_6H_5)_2 = COCH_3CONHC_6H_5$, Schmelzp.: 149 °,

durch Erhitzen mit Aethylalkohol das

V. Aethylbenzilsäureanilid,

$(C_6H_5)_2 = COC_2H_5CONHC_6H_5$, Schmelzp.: 130 °.

Aus beiden kann man wieder durch Verseifung das Anilid der Benzilsäure darstellen. Das

VI. Diphenyl-p-toluidoessigsäure-p-toluidid,

$(C_6H_5)_2 = CNHC_7H_7CONHC_7H_7$, Schmelzp.: 168 °,

wird dargestellt, indem man ein Mol. Diphenylchloressigsäurechlorid mit vier Mol. p-Toluidin erhitzt. Aus dieser Verbindung entsteht durch Verseifung mit konzentrierter Salzsäure das

VII. p-Toluidid der Benzilsäure,

$(C_6H_5)_2 = COHCONHC_7H_7$, Schmelzpunkt: 189 °.

Wenn man ein Mol. Diphenylchloressigsäurechlorid mit vier Mol. Monomethylanilin längere Zeit erhitzt, so entsteht das

VIII. Diphenylmonomethylanilidoessigsäuremonomethylanilid,

$(C_6H_5)_2 = CN(CH_3)C_6H_5CON(CH_3)C_6H_5$, Schmelzp.: 212 °.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Ludolf Schmitz, evangelischer Konfession, am 16. Oktober 1866 zu Burg-Waldniel im Kreise Kempen. Meine Eltern sind der weiland Rektor Wilhelm Schmitz und Julie Schmitz geb. Lentholz.

Den ersten Unterricht genoss ich in den Elementarschulen zu Viersen (Rheinpr.) und Sprockhövel (Westf.), und trat 1875 in die dortige, damals von meinem Vater geleitete Rektoratschule ein. 1881 wurde ich in die Sekunda der Realschule I. O. zu Mülheim a. d. Ruhr aufgenommen. An dieser Anstalt, welche bald nachher in ein Realgymnasium umgewandelt wurde, bestand ich März 1886 das Abiturienten-Examen. Im Sommersemester 1886 studierte ich an der Universität Heidelberg, liess mich darauf Michaelis desselben Jahres an der Bonner Hochschule immatrikulieren, welcher ich bis Ende vorigen Semesters ununterbrochen angehörte. Zuerst nahm ich an den Uebungen im chemischen und mineralogischen Institute Teil, erhielt im Sommer 1888 provisorisch die Assistenten-Stelle am hiesigen mineralogischen Institute und arbeitete später wieder im chemischen Laboratorium.

Meine Lehrer waren:

In Heidelberg: Bernthsen, Bunsen, Köhler, Quincke.

In Bonn: Anschütz, Clausius†, Fuchs, Kekulé, Klinger, Laspeyres, J. B. Meyer, Neuhäuser, Rauff, F. Schenck, H. Schenck, Voigt, Wallach.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus. Besonders bin

ich den Herren Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Aug. Kekulé, Prof. Laspeyres, Prof. Wallach und Prof. Anschütz für die vielfache Anregung, welche mir von denselben während meines Studiums in Bonn zu Teil wurde, verpflichtet. Herr Professor Klinger aber hat meine Studien, besonders bei Anfertigung der vorstehenden unter seiner Leitung ausgeführten Arbeit so wirksam gefördert, dass ich mich stets mit dem Gefühl des grössten Dankes seinen Schüler nennen werde.

Thesen.

I. Das von Baeyer über die Wirkungsrichtungen der Kohlenstoff-Atome aufgestellte Axiom muss verworfen werden.

II. Die von Curtius neuerdings entdeckte Stickstoff-Wasserstoffsäure war durch das periodische System nicht vorauszusehen.

III. Die stereochemischen Forschungen beruhen nicht auf einer sicheren Grundlage.

IV. Es ist wünschenswert, dass die Studierenden der Chemie Studien in der höheren Mathematik betreiben.

V. Die Forderung, Mineralien mit Namen zu belegen, welche zugleich die chemische Zusammensetzung derselben angeben, ist berechtigt und durchführbar.

VI. Die bisher als Doppelsulfide aufgefassten, natürlichen Schwefelverbindungen der Metalle sind Salze von Sulfosäuren.